

STRUKTURA A VLASTNOSTI PŘÍRODNÍCH HUMINOVÝCH LÁTEK TYPU OXIHUMOLITU

LENKA VESELÁ^a, MARTIN KUBAL^b,
JOSEF KOZLER^c a PETRA INNEMANOVÁ^a

^aDivize sanačních a ekologických projektů, Středisko Praha, DEKONTA, a.s., Volutová 2523, 158 00 Praha 5,

^bÚstav chemie ochrany prostředí, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^cVýzkumný ústav anorganické chemie, Revoluční 84, 400 01 Ústí nad Labem
vesela@dekonta.cz, innemanova@dekonta.cz,
martin.kubal@vscht.cz, josef.kozler@vuanch.cz

Došlo 2.7.04, přepracováno 13.1.05, přijato 2.3.05.

Klíčová slova: huminové látky, huminové kyseliny, oxihumolit, interakce, kontaminant

Obsah

1. Úvod
2. Struktura a vlastnosti huminových látek
3. Charakteristika oxihumolitů a jejich ložiska v České republice
4. Předpokládané interakce huminových látek s kontaminanty přítomnými v životním prostředí
5. Závěr

1. Úvod

Huminové látky jsou přírodní organické sloučeniny vzniklé chemickým a biologickým rozkladem organické hmoty (zbytků rostlin, živočichů apod.) a syntetickou činností mikroorganismů. Přirozeně se vyskytují zejména v sedimentech, zeminách, rašelině, hnědém uhlí, lignitu a některých dalších materiálech^{1–7}. Obsah huminových látek v přírodních matricích kolísá od stopových množství (písky, jíly), přes jednotky procent (běžné zeminy) až k desítkám procent (hnědé uhlí, lignit). Mimořádně vysoký obsah – 80 % a více – potom vykazuje např. rašelina. Uvádí se, že ve svrchní vrstvě souše (asi 1,23.10¹² m²) je celkově obsaženo 1,143–1,314 Tt uhlíku ve formě huminových látek⁸. Pod jedním čtverečním metrem souše lze tedy v průměru nalézt 9,29–10,69 kg této formy uhlíku. Toto množství je nesporně značné nejenom např. pro zemědělské využití, ale nabízí také značný potenciál z hlediska uskutečnění přirozených dekontaminačních procesů⁸.

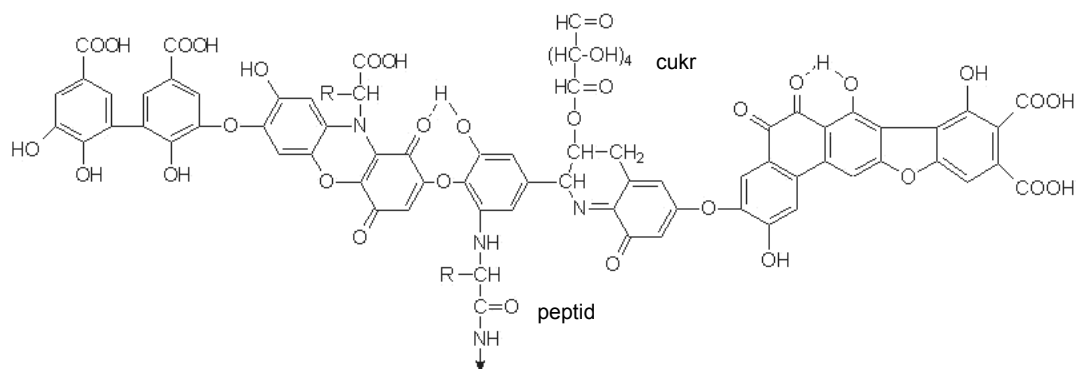
Huminové látky jsou již po řadu desetiletí předmětem

intenzivního vědeckého zájmu, který vychází zejména z jejich výhodně využitelných chemických a fyzikálních vlastností^{1–7,9–15}. V současnosti mají huminové látky poměrně rozsáhlé využití, které je možné rozdělit na následující oblasti: aplikace v zemědělství, průmyslové použití, využití v oblasti ochrany životního prostředí, farmakologické použití a využití jako palivo¹⁶. V zemědělství jsou tyto látky využívány zejména jako hnojivo v podobě humátů, příkladem průmyslového a farmakologického použití materiálů s obsahem huminových látek může být izolace huminových kyselin z hnědého uhlí, lignitu nebo rašeliny. Do současnosti byla napsána celá řada postupů použitelných pro izolaci huminových kyselin a jejich oddělení od fulvokyselin (včetně patentování specifických metodik izolace)^{17–27}. Využití huminových látek v oblasti ochrany životního prostředí je rovněž cílem poměrně intenzivního vědeckého výzkumu, zejména potom v posledních dvou desetiletích^{28–34}. Atraktivita huminových látek v této oblasti použití je zejména dána skutečností, že se jedná o látky přirozeného původu s dostatečnými zásobami v přírodních matricích^{1–8} a s potenciálně vhodnými vlastnostmi^{1,10–13,35,36}.

2. Struktura a vlastnosti huminových látek

Molekulová hmotnost huminových látek se pohybuje přibližně v rozmezí od 2000 do 200 000. Huminové látky jsou strukturně velmi složité a doposud ne zcela přesně popsány, přestože jsou předmětem studia více než 100 let^{6,7,9}. Znalost strukturního složení huminových látek je však nezbytná pro pochopení jejich možných fyzikálně-chemických interakcí s látkami přítomnými v životním prostředí^{28–35,38–46}. Za hlavní složky huminových látek jsou obvykle považovány huminové kyseliny, fulvokyseliny a humin.

Huminové kyseliny představují takovou frakci huminových látek, která není rozpustná v kyselých a neutrálních vodných roztocích, ale je v těchto roztocích rozpustná při vyšších hodnotách pH. Huminové kyseliny tedy mohou být získány alkalickým loužením vhodné matrice a následným okyselením výluhu. Pravděpodobně první návrhy struktury huminových kyselin byly předloženy téměř současně Stevensonem¹⁰ v roce 1972 a Harworthem¹¹ v roce 1973. V analogii s tehdy vznikající hypotetickou strukturní formulí hnědého uhlí se předpokládalo, že huminové látky obsahují primárně v základní strukturní síti zabudované polyaromatické uhlovodíky. Tato strukturní představa je dnes však už v zásadě opuštěná. V následujících dvaceti letech došlo pak k řadě zásadních objevů ve struktuře huminových kyselin, a to zejména díky pokrokům dosaženým v oblasti instrumentální analýzy. Tyto objevy postupně objasnily, že ve struktuře huminových kyselin jsou

Obr. 1. Hypotetický strukturní vzorec huminové kyseliny¹

zabudovány aromatické a hydroaromatické di-, tri- a tetra-kyseliny^{1,12,13,35,36}.

Příklad možné struktury huminových kyselin je uveden na Obr. 1.

Huminové kyseliny jsou obecně považovány za komplexní aromatické makromolekuly, kde spojení mezi aromatickými skupinami zajišťují aminokyseliny, aminocukry, peptidy a alifatické sloučeniny. Hypotetická struktura huminové kyseliny uvedená na Obr. 1 obsahuje volné a vázané fenolické skupiny -OH, chinonové struktury, dusíkové a kyslíkové atomy ve funkci můstků a karboxylové skupiny umístěné na aromatických kruzích. Obsah hydroxylových skupin v karboxylových a fenolických jednotkách se pohybuje v rozmezí od 3 až do 10 meq g⁻¹ a je závislý na původu suroviny a použitím způsobu zpracování huminových látek²⁶. Huminové kyseliny tedy vykazují polyaniontový charakter a mohou vázat ionty různými mechanismy (jak chemickými, tak fyzikálními)^{13,30,35,36,47,48}. Uvedení strukturních vzorců huminových kyselin provázela řada výhrad, což ovšem při složitosti těchto látek bylo v zásadě očekávatelné^{15,49}.

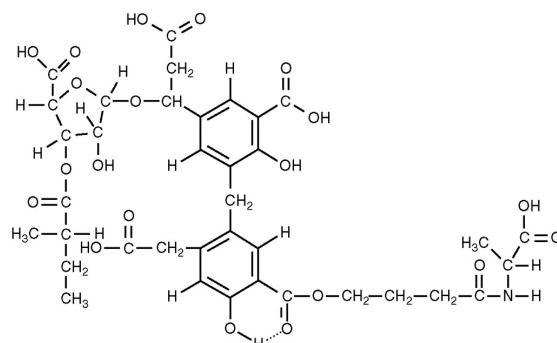
V publikovaných strukturních vzorcích huminových kyselin (kde strukturu na Obr. 1 lze chápat jako jednu z možných variant) často nebývají uváděny některé další, pro chemickou reaktivitu huminových kyselin velmi důležité strukturní formace. Jsou to např. chinoidní oxidačně-redukční struktury vykazující schopnost tvorby semichinoidních seskupení. Oxidačně-redukční aktivita huminových kyselin je známa téměř čtyři desetiletí⁵⁰, kde např. huminové kyseliny připravené z rašeliny byly hydrogenovány a pak titrovány ke stanovení oxidačně-redukčního potenciálu⁵¹, který byl nalezen mezi 0,32 a 0,36 V. Pro huminové kyseliny byl také opakovaně zjištěn pozitivní EPR signál svědčící o existenci nepárového elektronu odpovídajícího zřejmě semichinoidnímu uhlíkatému radikálu^{25,52}. Zajímavé je v této souvislosti např. pozorování přímé redukční schopnosti huminových kyselin⁵³ při redukci rtuťnatých iontů na kovovou rtuť. Podobná redukční aktivita humi-

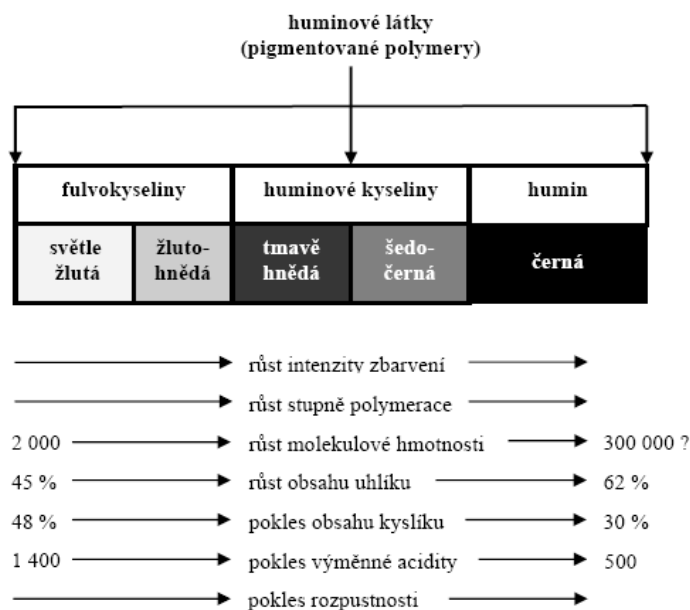
vých kyselin byla pozorována při redukci Cr⁶⁺ a Au³⁺ a některých organických barviv.

Přítomnost chinoidních struktur, přesněji řečeno přímo 2-methylnaftochinonu, byla prokázána již téměř před třemi desetiletími⁵⁴. Koncentrace chinonů v regenerované huminové kyselině získané vysokotepepnou a vysokotlakou oxidací bituminosního uhlí může být až o dva řády vyšší¹⁹. Tato konstatování jsou velmi významná, protože právě chinoidní struktury jsou dosti důležité při přímém chemickém vytváření kovalentních vazeb humusu s cizorodými látkami bez asistence enzymatické katalýzy.

Fulvokyseliny představují takovou frakci huminových látek, která je rozpustná ve vodě v zásadě v celém rozmezí pH a která zůstává v roztoku po odstranění huminových kyselin okyselením (obr. 2). Zabarvení fulvokyselin se pohybuje v rozmezí od světle žlutého do žlutohnědého. Humin představuje takovou frakci huminových látek, která se ve vodě nerozpouští ani při kyselé ani při alkalické hodnotě pH. Humin potom vykazuje černou barvu¹.

Existuje teorie, že tmavé zbarvení huminových látek je vázáno na přítomnost složek s vysokou molekulovou hmotností. Podle této teorie mohou být rozdíly mezi humi-

Obr. 2. Hypotetický strukturní vzorec fulvokyseliny⁵⁵

Obr. 3. Vlastnosti humínových látek¹

novými kyselinami a fulvokyselinami vysvětleny rozdílem v molekulové hmotnosti, počtu funkčních skupin (karboxylových, fenolických) a míře polymerace. S nárůstem molekulové hmotnosti tedy dochází ke změně obsahu uhlíku a kyslíku, kyselosti a míře polymerace, jak je ukázáno na Obr. 3. Nízkomolekulární fulvokyseliny vykazují vyšší obsah kyslíku, ale nižší obsah uhlíku nežli vysokomolekulární humínové kyseliny. Fulvokyseliny obsahují větší počet funkčních skupin kyselého charakteru, zvláště skupin -COOH . Celková kyselost fulvokyselin ($900\text{--}1\,400\text{ meq.}100\text{ g}^{-1}$) je podstatně vyšší nežli kyselost humínových kyselin¹ (Obr. 3).

3. Charakteristika oxihumolitů z ložisek v České republice

Oxidovaná mladá hnědá uhlí tzv. oxihumolity mohou obsahovat až 90 hm. % biochemicky vysoce aktivních humínových látek. V České republice jsou jedny z nejkvalitnějších oxihumolitů na světě³⁴, např. oxihumolity z některých lokalit v severních Čechách obsahují více než 80 % humínových kyselin a zároveň mají malý obsah bitumenu ($< 0,1\%$) a anorganických sloučenin²⁶.

Systematické mapování dostupných ložisek oxihumolitů v ČR provádí VÚAnCh Ústí nad Labem. Např. v letech 2000 až 2001 provedl porovnání vlastností oxihumolitů z ložisek na Teplicku (důl Václav u Duchova), na Mostecku (lom Vršany) a na Sokolovsku (lomy Družba, Marie, Jiří a Silvestr). Za nejkvalitnější oxihumolity z výše uvedených lokalit jsou považovány produkty z Duchova, tzv.

Bílinské oxihumolity^{26,56–59}. Tyto oxihumolity mají nízký obsah popela ($4,2\text{--}17\%$ v sušině), vysoký obsah humínových látek ($85\text{--}95\%$) a rovněž poměrně vysoký obsah funkčních skupin. Pro srovnání lze uvést, že oxihumolity z oblasti Mostecka obsahují $50\text{--}60\%$ popela v sušině a $30\text{--}40\%$ loužitelných humínových látek HS_L (cit.²⁶), zatímco obsah funkčních skupin se pohybuje na úrovni bílinských oxihumolitů. Složení oxihumolitů ze Sokolova není jednotné a závisí na těžené lokalitě; nejkvalitnější je oxihumolit z bývalého lomu Silvestr. Toto ložisko však již bylo uzavřeno. Z hlediska obsahu humínových látek jsou poměrně stabilní i oxihumolity z lomů Jiří a Marie. Oxihumolity z lomu Marie mají vysoký obsah popela ($51,8\%$ v sušině), kterému odpovídá i vyšší obsah Al a Si, obsah funkčních skupin není příliš vysoký. Oxihumolit z lomu Jiří má poměrně vysoký obsah humínových látek ($47,6\%$ v sušině) i celkových funkčních skupin. Naopak oxihumolity z lomu Družba se vyznačují poměrně nízkým obsahem popela, ale také velmi nízkým obsahem loužitelných humínových látek a i jejich ostatní vlastnosti je zařazují spíše k uhlí⁶⁰.

Oxihumolity ze Sokolova a Mostu mají v porovnání s bílinskými menší podíl aromatických složek a více složek alifatických, čemuž odpovídá i větší obsah vodíku. Elementární analýza ukázala, že vzorky oxihumolitů ze Sokolova a Mostu se také od bílinských liší nižším obsahem uhlíku a vyšším obsahem kyslíku⁶⁰. Obsah volných radikálů, který má podle poznatků z literatury vztah k biologické aktivitě, je nejvyšší (v řádu 10^{18} na 1 g HS) u vzorků, které jsou svými vlastnostmi blízké uhlí (sokolovské oxihumolity z lomu Družba), v ostatních

Tabulka I
Základní vlastnosti huminových kyselin²⁶

Vzorek	H ₂ O [%]	Popel ^a [%]	FA ^b [%]	Funkční skupiny ^b [meq g ⁻¹]		<i>M_w</i>	<i>M_n</i>	E4/E6
				celková kyselost	–COOH			
HA I	5,99	4,13	2,03	8,42	3,64	19 300	10 200	7,28
HA II	7,50	18,93	5,13	9,18	3,59	19 900	12 700	7,74
HA III	4,36	4,46	13,69	7,46	2,87	33 700	16 600	5,87
HA IVa	4,26	78,14	9,96	13,76	4,54	22 600	6 200	3,31
HA IVb	6,39	29,94	5,09	11,07	5,26	16 400	7 000	3,96
HA Va	9,67	9,12	2,80	8,73	3,40	18 500	10 000	6,43
HA Vb	9,60	0,73	3,99	9,61	4,99	14 100	9 200	13,30
HA Vc	6,45	6,07	27,61	6,07	3,71	14 000	10 100	14,10
HA Vd	11,06	11,45	1,84	7,40	3,25	18 700	7 800	5,71
Fluka	5,63	18,07	5,84	7,46	1,01	20 000	9 800	5,72

^a Bez vody, ^b bez vody a popela, FA – fulvokyseliny, HA – huminové kyseliny, HA I – lokalita důl Václav u Bíliny, HA II – lokalita Vršany, HA III – lokalita Hora Sv. Šebestiána, HA IV – lokalita Chotěšov (a,b – vzorky připraveny různým postupem), HA V – lokalita důl Václav u Bíliny (a,b,c,d – vzorky připraveny různým postupem), Fluka – komerčně dostupné huminové kyseliny od fy Fluka, *M_w* – hmotnostně střední molekulová hmotnost, *M_n* – číselně střední molekulová hmotnost, E4/E6 – poměr optických absorbancí při 465 a 665 nm

vzorcích se počet radikálů v 1 g organické hmoty pohybuje v řádu 10¹⁶ až 10¹⁷ (cit.⁶⁰).

V současné době jsou oxihumolity zpracovány především na humát sodný a humát draselný; v omezené míře pak i např. na huminové kyseliny a humáty dalších kovů. Díky nízké ceně oxihumolitů (vznikají jako odpad při těžbě uhlí) a jejich iontové výměnných vlastnostech je uvažováno o jejich dalším možném použití, zejména v úloze sorbentů při čištění odpadních vod, odstraňování těžkých kovů apod.^{26,33,34}. Pro toto uplatnění hovoří zejména fakt, že huminové kyseliny extrahované z oxihumolitů mají podobné nebo lepší iontové výměnné vlastnosti než huminové kyseliny extrahované z rašeliny a hnědého uhlí²⁶. Detaily jsou uvedeny v tabulce I (HA I a HA II jsou vzorky huminových kyselin izolovaných z oxihumolitu).

Iontově výměnné vlastnosti oxihumolitů lze dále ještě zlepšovat např. oxidací vzdušným kyslíkem (za tepla), promytím minerálními kyselinami (při kterém dojde k odblokování funkčních skupin obsazených převážně ionty Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Fe²⁺) a sulfonací (zvýšení výměnné kapacity a snížení rozsahu výměny k nižšímu pH)^{26,33,34,61}. Také předčištění oxihumolitu kyselinou má za následek zvýšení selektivity sorpce některých kovových iontů⁵⁷. Pro využití oxihumolitů pro detoxikaci kontaminantů hovoří také skutečnost, že tyto látky jsou schopny hydrofobních interakcí s různými hydrofobními a amfipatickými látkami, jejímž vlivem kontaminující látka ztrácí část své účinnosti^{39–43,46,62}. Tímto způsobem lze např. výrazně zlepšovat podmínky pro mikrobiální degradaci těchto látek, a tím využití iontové výměnných vlastností huminových látek v bioremediačních technologiích⁴⁸.

4. Předpokládané interakce huminových látek s kontaminanty přítomnými v životním prostředí

Z hlediska využitelnosti huminových látek, respektive oxihumolitu, v oblasti ochrany životního prostředí, např. v sanačních technologiích, je důležitá znalost možných vazebných interakcí těchto látek s kontaminujícími látkami přítomnými v prostředí. Přibližnou představu o možných vazebných interakcích lze odvodit především z doposud známých informací o struktuře a některých dalších vlastnostech huminových látek^{1,12,13,35–41}.

Na základě dostupných informací tedy můžeme předpokládat několik typů vazebných interakcí mezi huminovými látkami a cizorodými látkami přítomnými v zemině³¹.

Iontová vazba. Tento typ vazby vychází z působení elektrostatických sil mezi fixními náboji přítomných funkčních skupin a ionty vyskytujícími se v roztoku. Uvažujeme-li iontovou vazbu, potom lze ve zjednodušeném pohledu na huminové látky pohlížet jako na ionexy, kterým lze v některých případech přisuzovat vlastnosti srovnatelné se syntetickými ionexy³². Vznik elektrostatické vazby lze u huminových látek předpokládat např. v případě alkalických kovů a amoniaku.

Koordinační vazba. Z hlediska imobilizace toxických kovů představuje nejdůležitější typ vazebné interakce koordinační vazba mezi makromolekulární maticí huminových látek a ionty kovů schopných tento typ vazby vytvářet. Potenciál ke vzniku koordinačních vazeb je zde dán zejména značným zastoupením karboxylových, fenolic-

kých a dalších funkčních skupin ve struktuře huminových látek. Předpovědět průběh komplexotvorných reakcí pro konkrétní typ huminových látek, resp. oxihumolitu, bude ovšem s ohledem na složitost makromolekulární struktury velmi obtížné. Vytváření koordinačních vazeb je tedy zejména důležité při odstraňování toxických kovů nacházejících se např. v podzemních nebo odpadních vodách. Na vzniku koordinačních vazeb se v huminových látkách nejvíce podílejí karboxylové a fenolické funkční skupiny, kde zastoupení těchto dvou funkčních skupin je kromě jiného ovlivněno hodnotou pH a tím i mírou disociace těchto funkčních skupin^{44,45}. Ve slabě kyselé oblasti se na vzniku koordinačních vazeb podílejí hlavně karboxylové skupiny a k nim se při vzrůstu pH nad 7 a po disociaci protonu z fenolického hydroxyly přidávají významně i tyto funkční skupiny. Stabilita vznikajících komplexů se vzrůstem pH obecně stoupá a to zejména u těch iontů (např. Cu^{2+}), které tvoří silné karboxylát-fenolické komplexy.

Kovalentní vazba. Interakce vedoucí ke vzniku kovalentních vazeb zde mohou být rozděleny na dvě skupiny – reakce probíhající bez využití aktivity enzymů a reakce s využitím biokatalýzy. Poznatky, že v makromolekulární struktuře huminových látek může docházet k trvalé fixaci kontaminantů kovalentní vazbou, je poměrně starý. Interakce kovalentního typu byla prokázána na přelomu 70. a 80. let minulého století^{28,29,63–65} a jejím příkladem zde může být kovalentní vazba anthracenu na huminových kyselinách izolovaných ze zeminy znečištěné směsí polyaromatických uhlovodíků. V metabolicky aktivním systému bylo zjištěno přibližně 40 % zabudování anthracenu (nesoucího izotop ^{14}C) do kovalentní formy ve struktuře huminových kyselin⁴³. Z hlediska sanace zemin kontaminovaných právě polyaromatickými uhlovodíky je potom možnost kovalentní vazby na huminové látky zvláště zajímavá, protože se zde jedná o stabilní vazbu na polymerní strukturu, o které je prokázáno⁶⁶, že je nemutagenní a v její přítomnosti dokonce i některé mutagenní látky snižují svou mutagenitu^{67,68}. Možnost vzniku kovalentní vazby mezi makromolekulární strukturou oxihumolitu a kontaminantem je z praktického hlediska předpokladem k imobilizaci kontaminantu. V této souvislosti je potom důležité, zdali proces vedoucí ke vzniku kovalentní vazby můžeme považovat za reversibilní nebo ireversibilní. V prvním případě by bylo možné uvažovat o regeneraci oxihumolitu, v případě ireversibilních reakcí je potom např. možné polutant ze sítě oxihumolitu odstranit způsobem biologickým.

Vodíkové můstky. I přes skutečnost, že přesná struktura huminových látek zůstává stále nedořešena, lze na základě prokázané přítomnosti některých funkčních skupin⁴² (amidová, laktamová, nitrilová) předpokládat možnost vzniku vodíkových můstků. Tyto vazby se i přes svůj nízký energetický obsah mohou význačně podílet na vazebných schopnostech mezi huminovými látkami a kontaminanty. Zastoupení vodíkových můstků na vazebných interakcích bylo objektivně prokázáno např. pro iminoskupiny v molekulách herbicidů^{68,69}.

Hydrofobní interakce. Tento typ vazby vzniká při

kontaktu nepolárních skupin (např. alkylových) nesených molekulami, které se nacházejí ve vodném roztoku, kde tyto interakce mohou např. vycházet z působení van der Waalsových sil nebo přesunu π elektronů. Hydrofobní interakce jsou nejčastější předpokládanou vaznou interakcí huminových látek s hydrofobními a alifatickými kontaminanty. Touto interakcí je např. vysvětlována skutečnost, že insekticid parathion ztrácí za přítomnosti huminových látek část své toxicity⁶². Vysvětluje se jí i imobilizace atrazinu a hydroxyatrazinu⁶⁹. Hydrofobní interakce jsou dále např. předpokládány v případě významné skupiny s-triazinových herbicidních látek^{30,31,67}.

5. Závěr

Huminové látky a oxihumolity se díky svým výhodným vlastnostem obecně jeví jako potenciálně vhodné pro detoxikaci kontaminujících látek přítomných v životním prostředí. Struktura přírodních huminových látek je vhodná pro sorpční, iontově výměnné a biodegradaci procesy. Přesto, že huminové látky jsou předmětem zájmu výzkumu déle než sto let, mnoho důležitých informací o těchto látkách není stále známo a problematika jejich chemické struktury není do současnosti zcela objasněna. Dokonalá znalost těchto látek je však nezbytně nutná pro širší uplatnění těchto látek v technologiích v oblasti životního prostředí.

Autoři děkují MPO ČR za finanční podporu (granty VaV ev. č. FD-K/086 a FD-K2/42).

Seznam zkratek

HS	huminové látky
HA	huminové kyseliny
FA	fulvokyseliny
HS _L	loužitelné huminové látky (opakované alkalické loužení při 70–80 °C)

LITERATURA

1. Stevenson F. J.: *Humus Chemistry*. Wiley, New York 1982.
2. Senesi M., Miano T. M. (ed.): *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*. Elsevier, Amsterdam 1994.
3. Frimmel F. H., Christman R. F. (ed.): *Humic Substances and their Role in the Environment*. Wiley, New York 1988.
4. Schnitzer M., Khan S. U. (ed.): *Soil Organic Matter*. Elsevier, New York 1978.
5. Allison F. E.: *Soil Organic Matter and its Role in Crop Production*. Elsevier, Amsterdam 1973.
6. Waksman S. A.: *Humus*. Williams and Wilkins, Baltimore 1936.

7. Waksman S. A., Iyer K. R. N.: *Soil Sci.* 34, 43 (1932).
8. Prentice K., Fung I. Y.: *Nature* 346, 48 (1990).
9. Otto J. (ed.): *Ottův naučný slovník*, sv. 11, 2. vyd. PASEKA a ARGO, Praha, (1996–2003).
10. Stevenson F. J.: *Biosci.* 22, 643 (1972).
11. Harworth R. D.: *Soil Sci.* 111, 71 (1973).
12. BrHayes M. H. B., McCarthy R., Malcolm R. L., Swift R. S. (ed.): *Humic Substances II. Search of Structure*. Wiley, New York 1989.
13. Schulten H. R., Plage B., Schnitzer M.: *Naturwissenschaften* 78, 311 (1991).
14. Adler E.: *Wood Sci. Technol.* 11, 169 (1977).
15. Saiz-Jimenez C.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 71. Elsevier, Amsterdam 1994.
16. MacCarthy P., Rice J. A.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 1209. Elsevier, Amsterdam 1994.
17. Thurman E. M., Malcolm R. L.: *Sci. Technol.* 15, 463 (1981).
18. Thurman E. M., Wershaw R. L., Malcolm R. L.: *Organic. Geochem.* 4, 27 (1982).
19. Parker W. O., Rausa R., Montanari L., Gesso C.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 1347. Elsevier, Amsterdam 1994.
20. Rausa R., Girardi E., Clemma V.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 1225. Elsevier, Amsterdam 1994.
21. Šebestová E., Machovič V., Pavlíková H.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 1359. Elsevier, Amsterdam 1994.
22. Kozler J., Novák J.: CZ Patent č. 285951 (1999).
23. Kozler L., Novák J., Pospíšil F., Drozdák K., Zadák Z.: CZ Patent č. 285919 (1999).
24. Pokorná L., Gajdošová D., Mikeška S., Havel J.: *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* 259 (*Humic Substances*), 299 (2000).
25. Pokorná L., Gajdošová D., Havel J.: *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* 247 (*Understanding Humic Substances*), 107 (2000).
26. Novák J., Kozler J., Janoš P., Čížíková J., Tokarová V., Madronová L.: *React. Funct. Pol.* 47, 101 (2001).
27. Abbt-Braun G., Frimmel F. H., Lipp P.: *Wasser Abwasser Forsch.* 24, 285 (1991).
28. Bollag J. M., Liu Shu-Yen, Minard R. D.: *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44(1), 52 (1980).
29. Bollag J. M., Loll M. J.: *Experientia* 39(11), 1221 (1983).
30. Senesi N.: *Total Sci. Environ.* 123–124, 63–68 (1992).
31. Piccolo A.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 961. Elsevier, Amsterdam 1994.
32. Gerse J., Kremo R., Csikor J., Pinter L.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 1297. Elsevier, Amsterdam 1994.
33. Čížíková J., Kozler J., Madronová L., Novák J., Janoš P.: *React. Funct. Pol.* 47, 111 (2001).
34. Madronová L., Kozler J., Čížíková J., Novák J., Janoš P.: *React. Funct. Pol.* 47, 119 (2001).
35. Schulten H. R.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 43. Elsevier, Amsterdam 1994.
36. Schnitzer M.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 58. Elsevier, Amsterdam 1994.
37. Ballard T. M.: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35, 147 (1971).
38. Khan S. U., Schnitzer M.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 745 (1972).
39. Chiou C. T., Peters L. J., Freed V. H.: *Science* 206, 831 (1979).
40. Chiou C. T., Peters L. J., Freed V. H.: *Science* 213, 684 (1981).
41. Kyle B. G.: *Science* 198, 1683 (1981).
42. Steelink C.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 405. Elsevier, Amsterdam 1994.
43. Kästner M., Lotter S., Heerenklage J., Breuer-Jammali M., Stegmann R., Mahro B.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43, 1128 (1995).
44. Lee J. J., Chang S. M., Choi J.: *Hangue Toyang Piryo Hakholdi* 28, 114 (1995).
45. Fukushima M., Tanaka S., Nakamura H., Ito S.: *Talanta* 43, 383 (1996).
46. D'Orazio V., Loffredo E., Brunetti G., Senesi, N.: *Chemosphere* 39, 183 (1999).
47. Wershaw R. L.: *J. Contam. Hydrol.* 1, 29 (1986).
48. Kingery W. L., Simpson A. J., Hayes M. B. H., Locke M. A., Hicks R. P.: *Soil Sci.* 165, 483 (2000).
49. DeLeeuw J. W., Hatcher P. G.: *Naturwissenschaften* 79, 330 (1992).
50. Visser R. A.: *Nature* 204, 581 (1964).
51. Szilagyi M.: *Soil Sci.* 115, 434 (1973).
52. Steelink C., Tolin C., v knize: *Soil Biochemistry* (McLarren A. D., Peterson G. H., eds.), str. 147. Marcel Dekker, New York 1967.
53. Alberts J. J., Schindler J. E., Miller R. W., Nutter D. E.: *Sci.* 184, 895 (1974).
54. Mathur S. P.: *Soil Sci.* 111, 38 (1972).
55. Shin H. S., Moon H.: *Soil Sci.* 161(4), 250 (1996).

56. Kozler J.: Výzkumná zpráva č. VZ-S-1112. VÚAnCh, Ústí nad Labem 1994.
57. Kozler J.: Výzkumná zpráva č. VZ-S-1135. VÚAnCh, Ústí nad Labem 1996.
58. Kozler J.: Výzkumná zpráva č. VZ-S-1158. VÚAnCh, Ústí nad Labem 1997.
59. Kozler J.: Výzkumná zpráva č. VZ-S-1188. VÚAnCh, Ústí nad Labem 1997.
60. Horová D.: Výzkumná zpráva č. VZ-S-1349. VÚAnCh, Ústí nad Labem 2002.
61. Machovič V., Mizera J., Sýkorová I., Borecká L.: Acta Montana IRSM, ACS, Series B No. 10(117), 15 (2000).
62. Katan J., Fuhreman T. W., Lichtenstein E. P.: Sci. 193, 891 (1976).
63. Bollag J. M., Liu S. Y., Minard R. D.: Appl. Environ. Microbiol. 38, 90 (1979).
64. Bollag J. M., Liu S. Y., Minard R. D.: Soil Sci. Soc. Am. J. 44, 52 (1980).
65. Bollag J. M., Minard R. D., Liu S. Y.: Environ. Sci. Technol. 17, 72 (1983).
66. Gircher T., Badaev S. A., Pospíšil F., Velemínský J.: Mutat. Research 22, 937 (1990).
67. Sato T., Ose Y., Nagase H.: Mutat. Research 162, 173 (1986).
68. DeSimone C., Piccolo A., DeMarco A.: *Proceedings of 6th IHSS Symposium: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi M., Miano T. M., ed.), str. 1114. Elsevier, Amsterdam 1994.
69. Senesi N., D'Orazio V., Miano T. M.: Geoderma 66, 273 (1995).

L. Veselá^a, M. Kubal^b, J. Kozler^c, and P. Inne-manová^a (^a*Division of Remedial and Environmental Projects, Dekonta Co., Prague*, ^b*Department of Environmental Chemistry, Faculty of Environmental Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*, ^c*Research Institute of Inorganic Chemistry, Ústí nad Labem*): **Structure and Properties of Natural Humic Substances of the Oxyhumolite Type**

Humic substances are naturally occurring organic compounds formed by decomposition of organic matter and by synthetic activities of microorganisms. Humic acids, fulvic acids and humin are major components of humic substances. Oxyhumolite (oxidised young lignite) is a natural, inert and non-toxic material, which can contain up to 90 % of biochemically active humic substances. One of the top-quality oxyhumolites is in the Czech Republic. Some of the North-Bohemian oxyhumolites contain more than 80 % of humic acids with low contents of bitumen (< 0.1 %) and inorganics. Due to their structure and suitable properties, these substances appear to be applicable in detoxication of contaminants present in the environment. Natural humic substances are suitable for sorption, ion exchange and biodegradation processes.

Sekretariát České společnosti chemické a České společnosti průmyslové chemie má novou e-mailovou adresu, a to:

chem.spol@csvts.cz

Po určitou dobu bude platit i původní adresa.